

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-155385

(P2003-155385A)

(43) 公開日 平成15年5月27日 (2003.5.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	4 J 0 0 2
C 0 8 F 8/30		C 0 8 F 8/30	4 J 1 0 0
8/42		8/42	5 G 3 1 5
212/00		212/00	
236/10		236/10	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-135959 (P2002-135959)	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成14年5月10日 (2002.5.10)	(72) 発明者	竹内 資和 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-267740 (P2001-267740)	(72) 発明者	豊泉 貴司 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(32) 優先日	平成13年9月4日 (2001.9.4)	(72) 発明者	豊田 暢之 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 重合体組成物および電線被覆材

(57) 【要約】

【課題】 難燃性に優れるとともに、引張強さ、引張伸び、耐熱性、低温特性、耐絶縁性及び柔軟性等のバランスに優れ、機器内配線や自動車用ハーネス等の電線被覆材、絶縁テープ等の工業用材料等の用途に特に有用な難燃性のオレフィン系重合体組成物および該組成物で形成された電線被覆材を提供すること。

【解決手段】 (イ) オレフィン系重合体 1～99 重量部と、(ロ) アルコキシシリル基及び／又はアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体 99～1 重量部 (ただし、(イ) + (ロ) = 100 重量部)、および (ハ) 無機系難燃剤を 5～500 重量部含有することを特徴とする重合体組成物を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(イ)オレフィン系重合体1～99重量部と、(ロ)アルコキシシリル基及び／又はアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体99～1重量部(ただし、(イ)+(ロ)=100重量部)、および(ハ)無機系難燃剤を5～500重量部含有することを特徴とする重合体組成物。

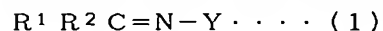
【請求項2】上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が、次に示す方法(a)～(d)で製造された重合体のいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の重合体組成物。

(a)共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジエン系重合体にアルコキシラン化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該変性重合体を水素添加することにより製造された重合体。

(b)共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造された重合体。

(c)共役ジエンとアミノ基を有する不飽和単量体又はこれらと芳香族ビニル化合物とを有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、その後、該変性重合体を水素添加することにより製造された重合体。

(d)共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジエン系重合体に下記一般式(1)で表される化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造された重合体。



[上記一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～100のオルガノシロキシ基である。また、Yは水素原子、炭素数3～18のトリアルキルシリル基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～100のオルガノシロキシ基である。]

【請求項3】上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体のアルコキシシリル基及びアミノ基の含有量が0.0001～5mmol/gである請求項1～2に記載の重合体組成物。

【請求項4】上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体の不飽和部である共役ジエンに基づく脂肪族二重結合の50%以上が飽和された請求項1～3に記載の重合体組成物。

【請求項5】上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が、下記(A)～(D)の重合体ブロックの中から選ばれた2以上の重合体ブロックを含むブロック共重合体である請求項1～4に記載の重合体組成物。

(A)芳香族ビニル化合物が80重量%以上である芳香族ビニル化合物重合体ブロック

(B)ビニル結合含量が25重量%未満の共役ジエン重合体ブロック

(C)ビニル結合含量が25重量%以上90重量%以下の共役ジエン重合体ブロック

(D)芳香族ビニル化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック

【請求項6】上記(ハ)無機系難燃剤が、水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウム又はそのいずれかからなるものである請求項1～5に記載の重合体組成物。

【請求項7】請求項1～6の重合体組成物において、(ニ)エチレン-酢酸ビニル系共重合体及び／又はエチレン-(メタ)アクリル酸エステル系共重合体が、上記(イ)オレフィン系重合体と上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体との合計量(但し(イ)+(ロ)+(ニ)=100重量%)のうち、99重量%以下で含有する重合体組成物。

【請求項8】電線被覆用であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の重合体組成物。

【請求項9】請求項8の重合体組成物で形成された電線被覆材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合体組成物に関する。さらに詳しくは、難燃性に優れるとともに、燃焼した場合であってもハロゲンガス等の有毒ガスの発生がなく、また、リンや鉛等の環境汚染物質を含有することがなく、さらに、引張強さ、引張伸び、耐熱性、低温特性、耐絶縁性及び柔軟性等の諸物性のバランスに優れ、機器内配線や自動車用ハーネス等の電線被覆材、絶縁テープ等の工業用材料等の用途に特に有用な難燃性のオレフィン系重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】オレフィン系重合体(樹脂)は、物理的性質及び化学的性質に優れるところから、押出成形、射出成形等の種々の方法で、フィルム、シート、パイプ、容器、電線、ケーブル等に成形され、家庭用品及び工業用材料として汎用されている。このようなオレフィン系樹脂は、易燃性であるため、これを難燃化するための方法が従来から種々開示されている。例えば、その最も一般的な方法として、オレフィン系樹脂にハロゲン系の難燃剤を用いる方法が知られている。しかし、これらの難燃剤は少量の配合で難燃効果を発揮するものの、燃焼時に腐食性で有毒なガスを発生するという問題がある。また、近年、ハロゲン系難燃剤を用いない難燃性プロピレン樹脂組成物が開示されている(例えば、特開平2-263851号公報)。しかし、この組成物は、難燃剤として、リン系の難燃剤を用いており、その吸湿性に基づくブリードを防止する必要がある、ブリードの防止につ

いては、オレフィン系合成ゴム及びシランカップリング剤の配合によって一定の改良が認められるものの、可撓性や柔軟性等の物性及び無公害かつ環境調和の観点からは必ずしも十分に満足し得るものではなかった。また、プロピレンホモ重合体、エチレン-プロピレン共重合ゴム、テトラプロモビスフェノールSのビス(2,3-ジプロモプロピル)エーテル及び三酸化アンチモンを有する難燃性ポリプロピレン組成物が開示されている(特開昭61-183337号公報)。しかし、この組成物は、難燃剤としてテトラプロモビスフェノールSのビス(2,3-ジプロモプロピル)エーテルを用いているが、この化合物はいわゆる環境ホルモンの疑いがあり、環境調和の観点から必ずしも十分に満足し得るものではなかった。また、この組成物は、エチレン-プロピレン共重合ゴムを用いていることから衝撃強度においては一定の改良が認められるものの、例えば、電線被覆材として用いられる場合、配線、組み立て時に要求される柔軟性については必ずしも十分に満足し得るものではなかった。

【0003】さらに、最近、無公害かつ環境調和型の難燃剤として、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機系金属化合物の水和物を用いる方法が開示されている(例えば、特開平10-279736号公報)。しかし、このような無機系金属化合物の水和物を用いた難燃性組成物においては、難燃性を高めるためには無機系金属化合物の水和物の充填量を高める必要があり、充填量を高めると機械的特性、特に引張強度が低下し、また成形加工性が低下するという問題がある。これを改良するために、カルボン酸もしくは酸無水物で変性されたスチレン系熱可塑性エラストマーとポリオレフィン系樹脂に金属水酸化物などのハロゲン系難燃剤を用いない難燃性組成物が開示されている(例えば、特開平7-165997号公報、同2000-340034号公報)。しかし、この組成物に用いるカルボン酸もしくは酸無水物変性スチレン系熱可塑性エラストマーは、無水マレイン酸等の変性剤を過酸化物の存在下でスチレン系熱可塑性エラストマーにグラフトさせるため、未反応変性剤の処理、スチレン系熱可塑性エラストマーの分子切断、架橋等の問題があり、目的とする物性を再現性よく得ることが難しい。また該変性スチレン系熱可塑性エラストマーは無機系難燃剤との親和性向上には効果があるが、オレフィン系重合体との分子の絡み合いが少なくオレフィン系重合体と無機系難燃剤との界面補強効果が少ないため、引張伸び、耐熱性、低温特性、柔軟性等の改良が不十分である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題に鑑みなされたもので、難燃性に優れるとともに、引張強さ、引張伸び、耐熱性、低温特性、耐絶縁性及び柔軟性等のバランスに優れ、機器内配線や自動車用ハーネス等

の電線被覆材、絶縁テープ等の工業用材料等の用途に特に有用な難燃性のオレフィン系重合体組成物および該組成物で形成された電線被覆材を提供することを目的とする。

【0005】

【発明を解決するための手段】本発明者は上記目的を達成するため鋭意研究した結果、アルコキシシラン化合物及び/又は窒素原子を有する化合物で変性した水添ジエン系重合体(以下、併せて「変性水添共役ジエン系重合体」という)を用いることにより無機系難燃剤との親和性、オレフィン系重合体との分子の絡み合い効果を持たせ、上記諸特性を全て満足する重合体組成物が得られることを知見し本発明を完成させた。すなわち、本発明によって、下記の重合体組成物が提供される。

【0006】[1](イ)オレフィン系重合体1~99重量部と、(ロ)アルコキシシラン基及び/又はアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体99~1重量部(ただし、(イ)+(ロ)=100重量部)、および(ハ)無機系難燃剤を5~500重量部含有することを特徴とする重合体組成物。

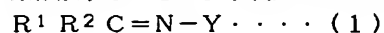
[2]上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が、次に示す方法(a)~(d)で製造された重合体のいずれかであることを特徴とする上記[1]に記載の重合体組成物。

(a)共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジエン系重合体にアルコキシシラン化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該変性重合体を水素添加することにより製造された重合体。

(b)共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造された重合体。

(c)共役ジエンとアミノ基を有する不飽和単量体又はこれらと芳香族ビニル化合物とを有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、その後、該変性重合体を水素添加することにより製造された重合体。

(d)共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジエン系重合体に下記一般式(1)で表される化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造された重合体。



[上記一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。また、Yは水素原子、炭素数3~18のトリアルキルシリル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100の

オルガノシロキシ基である。]

〔3〕上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体のアルコキシシリル基及びアミノ基の含有量が0.0001～5 mmol/gである上記〔1〕～〔2〕に記載の重合体組成物。

〔4〕上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体の不飽和部である共役ジエンに基づく脂肪族二重結合の50%以上が飽和されたものである上記〔1〕～〔3〕に記載の重合体組成物。

〔5〕上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が、下記(A)～(D)の重合体ブロックの中から選ばれた2以上の重合体ブロックを含むブロック共重合体であるである上記〔1〕～〔4〕に記載の重合体組成物。

(A) 芳香族ビニル化合物が80重量%以上である芳香族ビニル化合物重合体ブロック

(B) ビニル結合含量が25重量%未満の共役ジエン重合体ブロック

(C) ビニル結合含量が25重量%以上90重量%以下の共役ジエン重合体ブロック

(D) 芳香族ビニル化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック

〔6〕上記(ハ)無機系難燃剤が、水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウム又はそのいずれかからなるものである上記〔1〕～〔5〕に記載の重合体組成物。

〔7〕上記〔1〕～〔6〕に記載の重合体組成物において、(ニ)エチレン-酢酸ビニル系共重合体及び/又はエチレン-(メタ)アクリル酸エステル系共重合体が、上記(イ)オレフィン系重合体と上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体との合計量(但し(イ)+(ロ)+(ニ)=100重量%)のうち、99重量%以下で含有する重合体組成物。

〔8〕電線被覆用であることを特徴とする上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の重合体組成物。

〔9〕上記〔8〕の重合体組成物で形成された電線被覆材。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の重合体組成物の実施の形態を具体的に説明する。本発明の重合体組成物は、(イ)オレフィン系重合体1～99重量部と、

(ロ)アルコキシシリル基及び/又はアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体99～1重量部(ただし、(イ)+(ロ)=100重量部、以下、併せて「重合体成分(M)」という)、および(ハ)無機系難燃剤を5～500重量部含有することを特徴とする。以下、各構成要素ごとにさらに具体的に説明する。

【0008】1. オレフィン系重合体

本発明に用いられるオレフィン系重合体(以下「(イ)成分」という場合がある)は、1種又は2種以上のモノオレフィンを高圧法又は低圧法のいずれかによる重合から得られる結晶性のポリオレフィン樹脂(重合体)であ

り、中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1が好ましい。このポリオレフィン樹脂は単独重合体であってもよく、他のモノマーと共重合してなる共重合体であってもよい。

【0009】共重合可能な他のモノマーとしては、例えば、エチレン(主たる重合体がポリエチレンの場合は除く)、プロピレン(主たる重合体がポリプロピレンの場合は除く)、ブテン-1(主たる重合体がポリブテン-1である場合は除く)、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等の直鎖状 α -オレフィン; 4-メチルペンテン-1、2-メチルプロペン-1、3-メチルペンテン-1、5-メチルヘキセン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1等の分岐状 α -オレフィン; 並びに、前記 α -オレフィンと共重合することができるモノマーを挙げることができる。これら共重合可能なモノマー成分の配合量としては、20重量%以下、好ましくは15重量%以下である。これらを共重合した場合の共重合体の様式については結晶性を有する限り特に制限はなく、例えば、ランダム型、ブロック型、グラフト型、これらの混合型等のいずれであってもよい。

【0010】オレフィン系重合体として用いられる好ましい共重合体としては、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、ブテン-1-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体等を挙げることができる。これらポリオレフィン系重合体は1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0011】重合体成分(M)中における(イ)成分の配合量は、1～99重量%であり、好ましくは、10～90重量%、さらに好ましくは、20～80重量%である。1重量%未満であると、本発明の組成物の機械的強度、耐熱性が低下し、99重量%を超えると、引張伸び及び柔軟性が低下する。

【0012】2. 変性水添共役ジエン系重合体
本発明に用いられる変性水添共役ジエン系重合体(以下「(ロ)成分」という場合がある)の一つであるアルコキシシリル基を有する変性水添共役ジエン系重合体は、不活性有機溶媒中、共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合し、得られた共役ジエン系重合体にアルコキシシリル化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該変性重合体を水素添加することにより容易に得ることができる。上記「アルコキシシリル基」としては炭素数1～20のアルキルオキシ、炭素数6～20のアリールオキシ、炭素数7～20のアラルキルオキシから選ばれる少なくとも1つのアルコキシが珪素原子と結合した基で、具体的にはメトキシ、エトキシ、ブトキシ、プロポキシ、ペンチロキシ、ネオペンチロキシ、ヘキシロキシ、アミロキシ、フェノキシ、好ましくはメトキシ、エ

トキシ、アミロキシ、フェノキシなどのアルコキシと珪素原子が結合したものが挙げられる。

【0013】上記「共役ジエン」としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-オクタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、ミルセン、クロロプレン等が挙げられる。この中で、1, 3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

【0014】また、重合させる単体としては、上記「共役ジエン」単独でもよいが、その他の化合物と共に重合させることができ、例えば、上記「共役ジエン」と「芳香族ビニル化合物」を重合させることができる。上記「芳香族ビニル化合物」としては、スチレン、tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N, N-ジエチル-p-アミノエチル



[式中、 R^3 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基であり、 R^3 が複数ある場合は、各 R^3 は同じ基でも異なる基でもよい。 R^4 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基であり、 R^4 が複数ある場合は、各 R^4 は同じ基でも異なる基でもよい。 X は少なくともO原子、Si原子のいずれか1つ以上含む極性基を有する置換基であり、 X が複数ある場合は、各 X は同じ基でも異なる基でもよく、また、各 X は独立の置換基でも環状構造を形成していてもよい。 m は1、2又は3であり、 n は0、1、2又は3の整数を示す。 m と n の和は1~4である。特に m は2又は3で、 n は0又は1が好ましい。]

【0017】上記一般式(2)で表されるアルコキシシラン化合物としては、先に出願した特願2002-083931明細書に記載の化合物が挙げられる。その中で、好ましい具体例として、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、1-トリメチルシリル-2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、1-トリメチルシリル-2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメトリメトキシ

スチレン、ビニルピリジン等が挙げられる。この中で、スチレン及びtert-ブチルスチレンが好ましい。尚、この場合、上記「共役ジエン」と上記「芳香族ビニル化合物」と、更に他の化合物を加えて重合させてもよい。

【0015】重合開始剤である上記「有機アルカリ金属化合物」としては、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物等が挙げられ、特に有機リチウム化合物が好ましい。有機アルカリ金属化合物の使用量については特に限定はなく、必要に応じて種々の量を使用できるが、通常はモノマー100重量%あたり0.02~15重量%の量で、好ましくは0.03~5重量%の量で用いられる。

【0016】共役ジエン系重合体にアルコキシシラン化合物を反応させるアルコキシシラン化合物としては、共役ジエン系重合体に反応させて、変性重合体とすることができる限り、その構造には限定はないが、以下の一般式(2)で表されるアルコキシシラン化合物が用いられる。

シラン、トリメチルシロキシトリフェノキシシラン、トリメチルシロキシトリメトキシシラン、トリメチルシロキシトリエトキシシラン、トリメチルシロキシトリブトキシシラン、及び1, 1, 3, 3-テトラメチル-1-フェノキシジシロキサン等が挙げられる。

【0018】上記アルコキシシラン化合物による変性方法は、共役ジエン系重合体を製造するための重合反応の重合転化率が90%~100%になった時点で、上記アルコキシシラン化合物を重合系内に添加して変性反応を行うことが好ましい。重合転化率が90%に到達する以前に添加しても良いし、また、重合反応が進行中に、間欠的又は連続的にシラン化合物を添加して変性反応を行ってもよい。

【0019】上記アルコキシシラン化合物の使用量は、有機アルカリ金属化合物由来の活性点のモル数に対して、好ましくは、0.05~5倍モル、さらに好ましくは、0.1~1.5倍モルである。

【0020】得られる共役ジエン系重合体中のアルコキシシリル基の含量は、通常、0.0001~5mmol/g、好ましくは、0.001~1mmol/g、さらに好ましくは、0.003~0.1mmol/gである。なお、アルコキシシリル基は、通常、重合体鎖末端に存在するが、側鎖に存在してもよい。

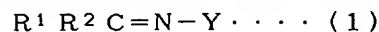
【0021】本発明に用いられる変性水添共役ジエン系重合体の一つであるアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体は、アミノ基を導入する方法は特に限定はないが、例えば以下に示す(b)~(d)の方法により容易に得ることができる。

(b) 共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下

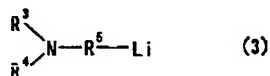
で重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。

(c) 共役ジエンとアミノ基を有する不飽和単量体又はこれらと芳香族ビニル化合物とを有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、その後、該変性重合体を水素添加することにより製造される。

(d) 共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジエン系重合体に下記一般式(1)で表される化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。

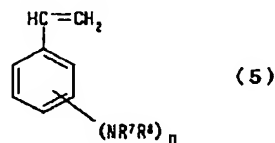


[上記一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に



【0024】[上記一般式(3)中、 R^3 及び R^4 は両方とも炭素数3～18のトリアルキルシリル基であるか、又はどちらか一方が上記トリアルキルシリル基であり、他方が炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基若しくは炭素数1～100のオルガノシロキシ基である。また、上記一般式(3)及び(4)中の R^5 は、炭素数1～20のアルキレン基又はアルキリデン基である。更に、上記一般式(4)中の R^6 は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～100のオルガノシロキシ基である。]

上記一般式(3)又は(4)で表される有機アルカリ金属化合物としては、先に出願した特願2002-083931明細書に記載の化合物が挙げられる。その中で、好ましい具体例としては、3-リチオ-1-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]アミノプロパン(CAS No. 289719-98-8)、2-リチオ-1-



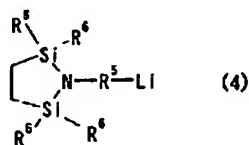
【0026】[上記一般式(5)及び(6)中、 R^7 及び R^8 は、両方とも炭素数3～18のトリアルキルシリル基であるか、又はどちらか一方が上記トリアルキルシリル基であり、他方が炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基若しくは炭素数1～100のオルガノシロキシ基である。また、上記一般式(6)中、 R^9 は、炭素数1～20のアルキレン基又はアルキリデン基である。更に、

水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～100のオルガノシロキシ基である。また、 Y は水素原子、炭素数3～18のトリアルキルシリル基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～100のオルガノシロキシ基である。]

【0022】(b)の方法で使用するアミノ基を有する有機アルカリ金属化合物としては、下記一般式(3)又は(4)が挙げられる。

【0023】

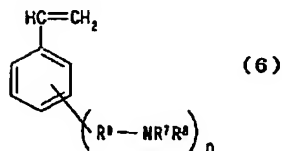
【化1】



[N,N-ビス(トリメチルシリル)]アミノエタン、3-リチオ-2,2-ジメチル-1-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]アミノプロパン、2,2,5,5-テトラメチル-1-(3-リチオプロピル)-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタン、2,2,5,5-テトラメチル-1-(3-リチオ-2,2-ジメチルプロピル)-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタン、2,2,5,5-テトラメチル-1-(2-リチオエチル)-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタン、3-リチオ-1-[N-(tert-ブチル-ジメチルシリル)-N-トリメチルシリル]アミノプロパン、3-リチオ-1-(N-メチル-N-トリメチルシリル)アミノプロパン、3-リチオ-1-(N-エチル-N-トリメチルシリル)アミノプロパンなどが挙げられる。(c)の方法で使用するアミノ基を有する不飽和単量体としては、下記一般式(5)又は(6)である。

【0025】

【化2】



上記一般式(5)及び(6)中の n は1～3である。]

【0027】上記一般式(5)又は(6)で表される不飽和単量体としては、先に出願した特願2002-083931明細書に記載の化合物が挙げられる。その中で、好ましい具体例としては、p-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]スチレン、p-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]メチル]スチレン、p-[2-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]エ

チル) スチレン、 m -[N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノ] スチレン、 p -(N-メチル-N-トリメチルシリルアミノ) スチレン、 p -(N-メチル-N-トリメチルシリルアミノメチル) スチレンなどが挙げられる。一般式(5)又は(6)で表される不飽和単量体の使用量は、有機アルカリ金属由来の活性点のモル数に対して0.01~100倍モル、好ましくは0.01~10倍モル、特に好ましくは1.0~3.0倍モルの割合で添加する。また、反応時間は、1秒~2時間の範囲で行うのが好ましい。更に、不飽和単量体は、重合の開始時、重合途中、重合終了前、重合終了後等の任意の時に添加することができる。

【0028】(d)の方法で使用する上記一般式(1)の化合物としては、先に出願した特願2002-083931明細書に記載の化合物が挙げられる。その中で、好ましい具体例としては、N-ベンジリデンメチルアミン、N-ベンジリデンエチルアミン、N-ベンジリデンブチルアミン、N-ベンジリデンアニリンなどが挙げられる。上記一般式(1)で表される化合物を上記共役ジエン系重合体と反応させて変性する場合の使用量は特に限定がないが、通常、有機アルカリ金属化合物由来の活性点のモル数に対し0.2~3倍モル、好ましくは0.3~1.5倍モル、更に好ましくは0.4~1.3倍モルの割合で添加する。

【0029】得られる共役ジエン系重合体中のアミノ基の含量は、通常、0.0001~5mmol/g、好ましくは、0.001~1mmol/g、さらに好ましく



[式中、 R^9 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基であり、 R^3 が複数ある場合は、各 R^3 は同じ基でも異なる基でもよい。 R^{10} は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基であり、 R^{10} が複数ある場合は、各 R^{10} は同じ基でも異なる基でもよい。 X はN原子を含む極性基を有する置換基であり、 X が複数ある場合は、各 X は同じ基でも異なる基でもよく、また、各 X は独立の置換基でも環状構造を形成していてもよい。 m は1、2又は3であり、 n は1、2又は3の整数を示す。 m と n の和は1~4である。特に m は2又は3で、 n は1が好ましい。]

【0031】上記一般式(7)で表されるアルコキシシラン化合物としては、先に出願した特願2002-083931明細書に記載の化合物が挙げられる。その中で、好ましい具体例としては、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノプロピルトリエトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノプロピルジメチルエトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノプロピルジメチルメトキシシラン、

は、0.003~0.1mmol/gである。なお、アミノ基の位置は特に限定はなく、重合体鎖末端に存在してもよく、側鎖に存在してもよい。アミノ基は第1級アミノ基及び/又は第2級アミノ基が好ましい。

【0030】本発明に用いられる変性水添共役ジエン系重合体の一つであるアルコキシ基とアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体の製法は特に限定はないが、例えば以下に示す(e)~(g)の方法により容易に得ることができる。

(e) 共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジエン系重合体に上記一般式(2)で表される化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。

(f) 共役ジエンとアミノ基を有する不飽和単量体又はこれらと芳香族ビニル化合物とを有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジエン系重合体に上記一般式(2)で表される化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該変性重合体を水素添加することにより製造される。

(g) 共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジエン系重合体に下記一般式(7)で表される化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。

N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノエチルトリメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノエチルトリエトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノエチルジメチルエトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノエチルジメチルメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノエチルメチルジエトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノエチルメチルジメトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロピルジメチルエトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N, N-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、N, N-ジメチルアミノプロピルジメチルエトキシシラン、N, N-ジメチルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、

—

【0032】得られる共役ジエン系重合体中のアルコキシシリル基とアミノ基との含量は、通常、 $0.0001 \sim 5 \text{ mmol/g}$ 、好ましくは、 $0.001 \sim 1 \text{ mmol/g}$ 、さらに好ましくは、 $0.003 \sim 0.1 \text{ mmol/g}$ である。なお、これらの基は、通常、重合体鎖末端に存在するが、側鎖に存在してもよい。

(A) 芳香族ビニル化合物が80重量%以上である芳香族ビニル化合物重合体ブロック

(C) ビニル結合含量が25重量%以上90重量%以下の共役ジエン重合体ブロック

【0034】また、上記「共役ジエン系重合体」における上記「共役ジエン」及び上記「ビニル芳香族化合物」の組成比については特に限定はないが、通常、共役ジエン5～100重量%と芳香族ビニル化合物95～0重量%、好ましくは5～95重量%と95～5重量%、更に好ましくは共役ジエン30～92重量%と芳香族ビニル化合物70～8重量%の範囲とすることができる。

【0035】上記(D)のランダム共重合体ブロックにおいては、芳香族ビニル化合物含量が連続的に一分子中で変化するいわゆるテーパータイプも含まれて良い。また、上記「(A)～(D)の重合体ブロックの中から選ばれた2以上の重合体ブロックを含むブロック共重合体」の例としては、(A)－(B)、(A)－(C)、(A)－(D)、(C)－(D)、(B)－(C)、 $[(A)-(B)]_x-Y$ 、 $[(A)-(C)]_x-Y$ 、 $[(A)-(D)]_x-Y$ 、 $[(C)-(D)]_x-Y$ 、 $[(B)-(C)]_x-Y$ 、(A)－(B)－(C)、(A)－(B)－(D)、(A)－(B)－(A)、(A)－(C)－(A)、(A)－(D)－(A)、(A)－(D)－(C)、(A)－(C)－(B)、(B)－(C)－(B)、 $[(A)-(B)-(C)]_x-Y$ 、 $[(A)-(B)-(A)]_x-Y$ 、 $[(A)-(C)-(A)]_x-Y$ 、 $[(A)-(D)-(A)]_x-Y$ 、 $[(A)-(D)-(C)]_x-Y$ 、(A)－(B)－(A)－(B)、(B)－(A)－(B)－(A)、(A)－(C)－(A)－(C)、

(C) - (A) - (C) - (A)、[(A) - (B) - (A) - (B)] x - Y、(A) - (B) - (A) - (B) - (A)、[(A) - (B) - (A) - (B) - (A)] x - Y、[(B) - (A)] x - Y、[(C) - (A)] x - Y、[(D) - (A)] x - Y、(B) - (A) - (B) - (C)、(B) - (A) - (B) - (A)、(B) - (A) - (C) - (A)、(C) - (A) - (D) - (A)、(C) - (A) - (D) - (C)、[(C) - (A) - (B) - (C)] x - Y、[(D) - (A) - (B) - (A)] x - Y、[(D) - (A) - (C) - (A)] x - Y、[(D) - (A) - (D) - (A)] x - Y、[(D) - (A) - (D) - (C)] x - Y、(D) - (A) - (B) - (A) - (B)、(D) - (B) - (A) - (B) - (A)、(D) - (A) - (C) - (A) - (C)、(D) - (C) - (A) - (C) - (A)、[(D) - (A) - (B) - (A) - (B)] x - Y、(D) - (A) - (B) - (A) - (B) - (A)、[(D) - (A) - (B) - (A) - (B) - (A)] x - Y等が挙げられる(但し、xは2~8の整数であり、Yはカップリング剤の残基である。)。ペレット形状にする場合は、水添変性重合体の外側のブロック成分として少なくとも1つ以上の(A)及び/又は(B)重合体ブロックを含むことが好ましい。

【0036】上記カップリング剤としては、例えば、ハロゲン化合物、エポキシ化合物、カルボニル化合物、ポリビニル化合物等が挙げられ、具体的には、例えばメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、ジブromoエタン、エポキシ化大豆油、ジビニルベンゼン、テトラクロロ錫、ブチルトリクロロ錫、テトラクロロゲルマニウム、ビス(トリクロロシリル)エタン、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、ジメチルテレフタル酸、ジエチルテレフタル酸、ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0037】本発明のアルコキシシリル基及び/又はアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体は、上記のようにして得られたアルコキシシリル基および/またはアミノ基を有する変性重合体に部分的あるいは選択的に水添を行う。この水添の方法、反応条件については特に限定はなく、通常は、20~150℃、0.1~10MPaの水素加圧下、水添触媒の存在下に水添する事によって行われる。この場合、水添率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力、又は反応時間等を変えることにより任意に選定することができる。水添率は、不飽和部である共役ジエンに基づく脂肪族二重結合の50%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは95%以上である。なお、脂肪族二重結合として主鎖、側鎖のいずれかに存在するがランダムに水添されていてもよく、側鎖が優先されて水添されていてもよく、主鎖が優先されて水

添されていても良い。上記水添触媒として通常は、元素周期表Ib、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII族金属のいずれかを含む化合物、例えば、Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子を含む化合物を用いることができる。上記水添触媒として具体的には、例えば、Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等のメタロセン系化合物、Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒、Ni、Co等の金属元素の有機塩又はアセチルアセトン塩と有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせた均一系チーグラー型触媒、Ru、Rh等の有機金属化合物又は錯体、及び水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブ等が挙げられる。この中で、Ti、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる点で好ましい。更に、Ti、Zr、Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。特にチタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させた水添触媒は安価で工業的に特に有用な触媒であるので好ましい。具体的な例として、例えば、特開平1-275605号公報、特開平5-271326号公報、特開平5-271325号公報、特開平5-222115号公報、特開平11-292924号公報、特開2000-37632号公報、特開昭59-133203号公報、特開昭63-5401号公報、特開昭62-218403号公報、特開平7-90017号公報、特公昭43-19960号公報、特公昭47-40473号公報に記載の水添触媒が挙げられる。尚、上記水添触媒は1種のみ用いてもよく、又は2種以上を併用することもできる。本発明では、水添後、必要に応じて触媒の残渣を除去し、又はフェノール系又はアミン系の老化防止剤を添加し、その後、水添変性重合体溶液から水添変性重合体を単離する。水添変性重合体の単離は、例えば、水添変性重合体溶液にアセトン又はアルコール等を加えて沈殿させる方法、水添変性重合体溶液を熱湯中に攪拌下投入し、溶媒を蒸留除去する方法等により行うことができる。本発明のアルコキシシリル基及び/又はアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体の分子量は特に限定されないが、GPC法におけるポリスチレン換算による重量平均分子量で3万~200万、好ましくは4万~100万、更に好ましくは5万~50万である。

【0038】重合体成分(M)中における(ロ)成分の配合量は、1~99重量%であり、好ましくは、10~90重量%、さらに好ましくは、20~80重量%である。1重量%未満であると、本発明の組成物の引張伸び及び柔軟性が低下し、99重量%を超えると、機械的強度、耐熱性が低下する。

【0039】3. 無機系難燃剤

本発明に用いられる無機系難燃剤(以下「(ハ)成分」

という場合がある)としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化錫の水和物、硼砂等の無機金属化合物の水和物等を挙げることができる。中でも、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましい。

【0040】本発明においては、無機系難燃剤の表面を、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸等の脂肪酸又はその金属塩；パラフィン、ワックス、ポリエチレンワックス、又はそれらの変性物；有機ボラン、有機チタネート等の有機金属化合物；シランカップリング剤等で表面処理をしたものであってもよい。中でも、シランカップリング剤で表面処理をしたものは、引張強度の改良効果が著しいので好ましい。

【0041】無機系難燃剤として水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムを用いる場合は、結晶がよく成長し、かつ凝集の少ないものが好ましい。BET比表面積は $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $3\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、かつ平均2次粒子径が $0.2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.5\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムである。水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムは上記特性を充足するものであれば、合成品、天然品のいずれでもよい。水酸化マグネシウムの合成品は塩化マグネシウム又は硝酸マグネシウムとアンモニア又は水酸化カリウムとが十分接触できる条件下で水性媒体中で接触せしめた後、加圧下で加熱することにより得られる。シランカップリング剤の水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムに対する添加量は、 $0.1\sim 3$ 重量%、好ましくは $0.3\sim 1$ 重量%である。上記範囲の下限より少ないときには、水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムの凝集力が強く、組成物への分散性が劣ることとなり易い。上記範囲の上限を超えても分散性がさらに向上することはなく、経済的に好ましくない。シランカップリング剤による水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムの表面処理方法としては、公知の方法、すなわち乾式法または湿式スラリー法を用いることができる。均一処理という点で湿式スラリー法がより好ましい。また、シランカップリング剤をその水溶液中で加水分解させたもので水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムの表面処理をするため、通常の水に可溶性のものが好ましい。シランカップリング剤の種類によっては、酢酸等でpHを約4程度まで下げなければ加水分解しないものもある。このようなシランカップリング剤を用いた場合には、表面処理の過程で酸により水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウム表面が侵食を受け、耐酸性の悪いものが生じたり、電線等に用いた場合、被覆材の体積固有抵抗を下げるので好ましくない。湿式スラリー法は水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムを水中に分散させ、高速攪拌下に、イオ

ン交換水に5重量%以下の濃度になるように溶解させたシランカップリング剤を必要量徐徐に添加し、滴下終了後、約15～30分間高速攪拌を続ける。処理後のスラリーを汙別し、約120℃で乾燥する、または処理後のスラリーをそのまま噴霧乾燥してもよい。高級脂肪酸又はそのアルカリ金属塩で表面処理する場合には、水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウム中に、熱または溶剤で溶かした高級脂肪酸又はそのアルカリ金属塩を噴霧し、ヘンシェルミキサー等を用いて乾式法で表面処理することができる。水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムに対する高級脂肪酸又はそのアルカリ金属塩の添加量は、BET法による比表面積の10～80%、好ましくは15～50%被覆できる量でよい。高級脂肪酸およびそのアルカリ金属塩としては、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、アラキジン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩などが用いられる。

【0042】また、本発明においては、無機系難燃剤の難燃効果を高めるために、必要に応じて、ポリリン酸アンモニウム系難燃剤、リン酸エステル等のリン系難燃剤、シリコン化合物；石英硝子等を用いてもよく、また難燃助剤として、水ガラス、フリット等を用いてもよく、さらに、ドリフ防止のため窒化珪素短繊維等を用いてもよい。

【0043】(ハ)成分の組成物中の含有量は、(イ)成分と(ロ)成分との合計量100重量部に対し、5重量部以上、好ましくは、25重量部以上、さらに好ましくは、50重量部以上である。5重量部未満であると、十分な難燃性を有する組成物が得られない。上限は500重量部以下、好ましくは、300重量部以下である。

【0044】4. エチレン-酢酸ビニル系共重合体及び/又はエチレン-(メタ)アクリル酸エステル系共重合体

本発明の重合体組成物中の重合体成分として、重合体成分(M)に加え、エチレン-酢酸ビニル系共重合体及び/又はエチレン-(メタ)アクリル酸エステル系共重合体(以下「(ニ)成分」という場合がある)を併用することができる。かかる共重合体の具体例としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピオン酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。

【0045】(ニ)成分は(イ)成分と(ロ)成分との

合計量100重量部に対して、0～99重量部以下、好ましくは1～90重量部、さらに好ましくは2～50重量部である。(二)成分が99重量部を越えて配合された場合、柔軟性が低下する。

【0046】本発明の重合体組成物に用いる各重合体は以下の組み合わせが特に好ましい。

①：上記(イ)オレフィン系重合体がポリプロピレンの場合、上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が、上記(Ｃ)のビニル結合含量が60重量%以上90重量%以下である重合体ブロックを少なくとも1以上有する重合体。

②：上記(イ)オレフィン系重合体がポリエチレンの場合、上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が、上記(Ｂ)の重合体ブロックを少なくとも1以上有する重合体。

③：上記(イ)オレフィン系重合体がポリプロピレンとポリエチレンを含む場合、上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が上記(Ｂ)と上記(Ｃ)の重合体ブロックを少なくともそれぞれ1以上有する重合体。

④：上記(イ)オレフィン系重合体がポリプロピレンの場合、上記(二)がエチレン-酢酸ビニル共重合体及び／又はエチレン-(メタ)アクリル酸エステル系共重合体であり、上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が上記(Ｂ)と上記(Ｃ)を少なくともそれぞれ1以上有する重合体。

【0047】本発明の重合体組成物は、必要に応じて、従来公知の方法により、硫黄架橋、過酸化物架橋、電子線架橋、紫外線架橋、放射線架橋、金属イオン架橋、シラン架橋、樹脂架橋等によって架橋されたものであってもよい。

【0048】4. 重合体組成物の製造方法

本発明の重合体組成物の製造方法としては特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、各種押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等の公知の混練機、及びそれらを組み合わせた混練機により熔融混練する方法、また射出成形機でドライブレンドする方法等を挙げることができる。

【0049】本発明の重合体組成物は、(イ)、(ロ)、(ハ)又は、(イ)、(ロ)、(ハ)、(二)の各成分を一括して混合してもよく、任意の成分、たとえば(ロ)と(ハ)をあらかじめ予備混合したのち、残りの成分を混合してもよい。

【0050】本発明の重合体組成物は、従来公知の方法、例えば、押出成形、射出成形、二色射出成形、サンドイッチ成形、中空成形、圧縮成形、真空成形、回転成形、パウダースラッシュ成形、蒸気発泡成形、積層成形、カレンダー成形、ブロー成形等によって、実用上有用な成形品に加工することができる。また、必要に応じて、発泡、粉末、延伸、接着、印刷、塗装、メッキ等の加工を施してもよい。

【0051】本発明の重合体組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば、老化防止剤、熱安定剤、耐候剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、銅害防止剤等の安定剤；防菌・防かび剤；分散剤；軟化剤；可塑剤；発泡剤；発泡助剤；酸化チタン、カーボンブラック等の着色剤；フェライト等の金属粉末；ガラス繊維；金属繊維等の無機繊維；炭素繊維、アラミド繊維等の有機繊維；複合繊維、チタン酸カリウムウィスカー等の無機ウィスカー；ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、けい藻土、グラファイト、軽石、エボ粉、コットンフロック、コルク粉、硫酸バリウム、フッ素樹脂、ポリマービーズ等の充填剤又はこれらの混合物；ポリオレフィンワックス、セルロースパウダー、ゴム粉等の充填剤；低分子量ポリマー等を配合してもよい。また、本発明の目的の達成を損なわない程度にゴム質重合体、熱可塑性樹脂などを適宜配合してもよい。

【0052】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。なお、実施例、比較例中の部及び%は、特に断らない限り重量基準である。

(1) 変性水添共役ジエン系重合体の製造

以下に記載の1)～7)の方法により、変性水添共役ジエン系重合体を製造した。尚各種の測定は下記の方法に拠った。

【0053】①ビニル結合(1, 2結合及び3, 4結合)含量

赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。

②結合スチレン含量

赤外吸収スペクトル法により、検量線を作成し求めた。

③重量平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)

(東ソー社製、HLC-8120)を用いてポリスチレン換算で求めた。

④アルコキシシリル基含量(mmole/g)

赤外吸収スペクトルにより、変性剤(a)に存在するSi-OC₆H₅結合に起因する1,250cm⁻¹付近の吸収量により作成した検量線から定量した。また、変性剤に存在するアルコキシシリル基がSi-OCH₃、Si-OC₂H₅、Si-OC(CH₃)₂(C₂H₅)結合の場合は、1100cm⁻¹付近の吸収量により作成した検量線から定量した。但し、定量された値をGPC法で得られたポリスチレン換算数平均分子量Mnと、アルコキシシリル基の分子量で除して、アルコキシシリル基のモル数とした。

⑤アミノ基含量(mmole/g)

Anal. Chem. 564頁(1952)記載のアミン滴定法による定量により求めた。即ち、水添変性重

合体を精製後、有機溶剤に溶解し、指示薬としてメチルバイオレットを用い、溶液の色が紫から水色に変化するまで $\text{HClO}_4 / \text{CH}_3\text{COOH}$ を滴定することにより求めた。

⑥共役ジエンの水添率

四塩化炭素を溶媒に、270 MHz、 ^1H -NMR スペクトルから算出した。

【0054】1) 変性水添共役ジエン重合体(ロー1)～(ロー6)の製造

窒素置換された内容積10リットルの反応容器に、シクロヘキサン5000g、スチレン150g、テトラヒドロフラン150g、及びn-ブチルリチウム0.9gを加え、重合開始温度50℃にて1段目重合し、反応完結後、温度を20℃として1, 3-ブタジエン690gを添加して断熱にて2段目重合した。30分後、スチレン150gを添加し3段目重合し、反応完結後、1, 3-ブタジエン10gを添加してさらに4段目重合を行った。一部取り出したこのブロック重合体はビニル結合を80%含有し、GPCで測定した重量平均分子量は約11万であった。そして、この系内にメチルトリフェノキシシラン3.93gを加え、30分反応させた。反応後、反応溶液を70℃にし、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム(テトラヒドロフルフリルオキシ)クロライド0.4g及びn-ブチルリチウム0.15gを加え、水素圧1.0MPaで60分反応させた。反応後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって重合体(ロー1)を得た。得られた重合体(ロー1)の水添率は97%、重量平均分子量は約12万、アルコキシシリル基含量は0.0161mmol/gであった。重合体(ロー1)に準じて、表1に示すようなアルコキシシリル基を有する変性水添共役ジエン重合体になるように変性剤種類、単量体量などを変化させて重合体(ロー2)～(ロー6)を得た。尚、表1に記載する重合体の構造Aは「スチレン重合体ブロック」、Cは「ビニル結合含量が25重量%以上90重量%以下のブタジエン重合体ブロック」を示す。また、重合体(ロー1)は、メチルトリフェノキシシランを使用しない以外は重合体(ロー1)に準じて重合して得た未変性水添共役ジエン重合体である。

【0055】2) 変性水添共役ジエン系重合体(ロー7)～(ロー9)の製造

窒素置換された内容積10リットルの反応容器に、シクロヘキサン5000g、ブタジエン300g、テトラヒドロフラン0.25g、及びn-ブチルリチウム0.9gを加え、重合開始温度70℃にて1段目重合し、反応完結後、一部取り出したこのブロック重合体のビニル結合は10%であった。その後、温度を20℃としてテトラヒドロフラン75g添加後、1, 3-ブタジエン70gを添加して断熱にて2段目重合した。一部取り出し

たこのブロック重合体の2段目のビニル結合は80%含有し、GPCで測定した重量平均分子量は約14万であった。そして、この系内にメチルトリフェノキシシラン2.1gを加え、30分反応させた。反応後、反応溶液を70℃にし、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド0.4g及びn-ブチルリチウム0.15gを加え、水素圧1.0MPaで60分反応させた。反応後、常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(ロー7)を得た。得られた重合体(ロー7)の水添率は95%、重量平均分子量は約27万、アルコキシシリル基含量は0.003mmol/gであった。重合体(ロー7)に準じて、表2に示すようなアルコキシシリル基を有する変性水添共役ジエン系重合体になるように変性剤種類、単量体量などを変化させて重合体(ロー8)および(ロー9)を得た。尚、重合体(ロー2)は、メチルトリフェノキシシランを使用しない以外は重合体(ロー7)に準じて重合して得た未変性水添共役ジエン重合体である。

【0056】3) 変性水添共役ジエン系重合体(ロー10)および(ロー11)の製造

窒素置換された内容積10リットルの反応容器に、シクロヘキサン5000g、ブタジエン150g、テトラヒドロフラン0.25g、及びn-ブチルリチウム0.95gを加え、重合開始温度70℃にて1段目重合し反応完結後、一部取り出したこのブロック重合体のビニル結合は10%であった温度を20℃としてテトラヒドロフラン25g添加後、1, 3-ブタジエン690gを添加して断熱にて2段目重合した。30分後、スチレン150gを添加し3段目重合し、反応完結後、1, 3-ブタジエン10gを添加してさらに4段目重合を行った。一部取り出したこのブロック重合体はビニル結合を65%含有し、GPCで測定した重量平均分子量は約12万であった。そして、この系内にメチルトリフェノキシシラン4.03gを加え、30分反応させた。反応後、反応溶液を70℃にし、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム(テトラヒドロフルフリルオキシ)クロライド0.4g及びn-ブチルリチウム0.15gを加え、水素圧1.0MPaで60分反応させた。反応後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(ロー10)を得た。得られた重合体(ロー10)の水添率は95%、重量平均分子量は約13万、アルコキシシリル基含量は0.0148mmol/gであった。重合体(ロー10)に準じて、表2に示すようなアルコキシシリル基を有する変性水添共役ジエン系重合体になるように変性剤種類、単量体量などを変化させて重合体(ロー11)を得た。尚、表2に記載する重合体の構造Aは「スチレン重合体ブロック」、Bは「ビニル結合含量が25重量%未満のブタジエン重合体ブロッ

ク」、Cは「ビニル結合含量が25重量%以上90重量%以下のブタジエン重合体ブロック」を示す。また、重合体(ヒ-3)は、メチルトリフェノキシシランを使用しない以外は重合体(ロー10)に準じて重合して得た未変性水添共役ジエン重合体である。

【0057】(4) 変性水添共役ジエン系重合体(ロー12)の製造

窒素置換された内容積10リットルの反応容器に、シクロヘキサン5000g、テトラヒドロフラン150g、スチレン400g、及び3-リチオ-1-N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロパンを2.88gを加え、重合開始温度50℃にて重合した。反応完結後、温度を20℃として1,3-ブタジエン500gを添加して断熱重合した。30分後、スチレン100gを添加し、さらに重合を行った。そして、反応溶液を80℃以上にして系内に水素を導入した。次いで、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム(テトラヒドロフルフリルオキシ)クロライド0.32g、テトラクロロシラン0.39gを加え、水素圧1.0MPaを保つようにして1時間反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に撹拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(ロー12)を得た。得られた重合体(ロー12)の水添率は98%、重量平均分子量は約10万、アミノ基含量は0.0095mmol/gであった。

【0058】(5) 変性水添共役ジエン系重合体(ロー13)の製造

窒素置換された内容積10リットルの反応容器に、シクロヘキサン5000g、テトラヒドロフラン150g、スチレン100g、及び2,2,5,5-テトラメチル-1-(3-リチオプロピル)-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタンを2.89gを加え、重合開始温度50℃にて重合した。反応完結後、温度を20℃として1,3-ブタジエン850gを添加して断熱重合した。30分後、スチレン50gを添加し、さらに重合を行った。そして、反応溶液を80℃以上にして系内に水素を導入した。次いで、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド0.55g及びテトラクロロシラン0.39gを加え、水素圧1.0MPaを保つようにして1時間反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出

し、次いで、反応溶液を水中に撹拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(ロー13)を得た。得られた重合体(ロー13)の水添率は97%、重量平均分子量は約12万、アミノ基含量は0.0083mmol/gであった。

【0059】(6) 変性水添共役ジエン系重合体(ロー14)の製造

重合開始剤にn-BuLiを用いて、表3の(ロー14)に示す水添前共重合体構造になるように重合開始剤の量、単量体種類、単量体量、重合温度、重合時間等を変化させて、上記(1)の製法に準じ重合体を得た。そして、該重合体の活性点にP-{2-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]エチル}スチレン7.4gを加え、30分反応させた。そして、反応溶液を80℃以上にして系内に水素を導入した。次いで、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム2.97gを加え、水素圧2.0MPaを保つようにして1時間反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に撹拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(ロー14)を得た。得られた重合体(ロー14)の水添率は99%、重量平均分子量は約12万、アミノ基含量は0.045mmol/gであった。

【0060】(7) 変性水添共役ジエン系重合体(ロー15)の製造

重合開始剤にn-BuLiを用いて、表3の(ロー15)に示す水添前共重合体構造になるように重合開始剤の量、単量体種類、単量体量、重合温度、重合時間等を変化させて、上記(1)の製法に準じ重合体を得た。次いで、該重合体の活性点にN-ベンジリデンエチルアミン1.56gを加え、30分反応させた。そして、反応溶液を80℃以上にして系内に水素を導入した。次いで、Pd-BaSO₄ 2.60gを加え、水素圧2.0MPaを保つようにして1時間反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に撹拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(ロー15)を得た。得られた重合体(ロー15)の水添率は98%、重量平均分子量は約13万、アミノ基含量は0.007mmol/gであった。

【0061】

【表1】

(ロ)成分番号	ロ-1	ロ-2	ロ-3	ロ-4	ロ-5	ロ-6	
(ロ)対応成分番号							ロ-1
重合体の構造	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-O-A
変性化合物	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(a)	—
シリル基含量 (mmol/100g)	1.61	0.78	0.85	0.75	1.64	1.68	—
アミノ基含量 (mmol/100g)	—	0.8	0.83	0.8	—	—	—
(C)のビニル結合含量 (%)	80	78	78	78	78	65	80
スチレン含量 (%)	30.1	30.2	30	30	29.9	15.1	30.1
質量平均分子量 ($\times 10^4$)	12	12	12	12	12	12	12
水添率 (%)	97	95	95	98	97	97	98

- (a) : メチルトリフェノキシシラン
 (b) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン
 (c) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン
 (d) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン
 (e) : メチルジエトキシ(1-アミノキシ)シラン

【0062】

【表2】

(ロ)成分番号	ロ-7	ロ-8	ロ-9		ロ-10	ロ-11	
(ロ)対応成分番号				ロ-2			ロ-3
重合体の構造	B-C-B	B-C-B	B-C-B	B-C-B	B-C-A	B-C-A	B-C-A
変性化合物	(a)	(a)	(b)	—	(a)	(b)	—
シリル基含量 (mmol/100g)	0.3	0.42	0.45	—	1.48	1.3	—
アミノ基含量 (mmol/100g)	—	—	0.45	—	—	0.65	—
(B)の含量 (%)	30	30	15	30	15	20	15
(B)のビニル結合含量 (%)	10	13	15	11	10	20	11
(C)の含量 (%)	70	70	85	70	69	59	89
(C)のビニル結合含量 (%)	80	65	40	80	65	80	65
スチレン含量 (%)	—	—	—	—	14.9	20	14.9
質量平均分子量 ($\times 10^4$)	27	25	22	25	13	15	15
水添率 (%)	95	96	98	98	95	98	98

- (a) : メチルトリフェノキシシラン
 (b) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン

【0063】

【表3】

(ロ)成分番号	ロ-12	ロ-13	ロ-14	ロ-15
重合体の構造	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A
変性化合物	(f)	(g)	(h)	(i)
アミノ基含量 (mmol/100g)	0.95	0.83	4.5	0.7
(C)のビニル結合含量 (%)	80	78	79	80
スチレン含量 (%)	50	15	15	15
質量平均分子量 ($\times 10^4$)	10	12	12	13
水添率 (%)	98	97	99	98

- (f) : 3-リチオ-1-N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロパン
 (g) : 2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-(3-リチオプロピル)-1-アザ-2, 5-ジシラシクロペンタン
 (h) : P-[2-[N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]エチル]スチレン
 (i) : N-ベンジリデンエチルアミン

【0064】(2) 各種成分

実施例及び比較例において用いた各種の成分は、以下の通りである。

(イ) オレフィン系重合体

(イ-1) : ポリプロピレン [チッソ社製、商品名: K 8017]

(イ-2) : ポリエチレン [日本ポリケム社製、商品名: ZF33]

(ロ) 変性水添共役ジエン系重合体

表1～表3に示す構造を有する水添共役ジエン系重合体 (ロ-1)～(ロ-15)

尚、MAH-SEBSは無水マレイン酸変性スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体 [旭化成社製、商品名: タフテック M-1913]

(ハ) 無機系難燃剤

(ハ-1) : 高級脂肪酸で表面処理された水酸化マグネシウム [協和化学社製、商品名: キスマ5A]

(ハ-2) : シランカップリング剤で処理された水酸化

マグネシム〔協和化学社製、商品名：キスマ５Ｊ〕

（ハ－３）：シランカップリング剤で処理された水酸化マグネシム〔協和化学社製、商品名：キスマ５ＰＨ〕

（ハ－４）：高級脂肪酸で表面処理された水酸化マグネシム〔神島化学社製、商品名：Ｎ－１〕

（ハ－５）：高級脂肪酸で表面処理された水酸化マグネシム〔神島化学社製、商品名：Ｎ－４〕

（ニ）エチレン－酢酸ビニル共重合体

（ニ－１）：〔三井デュボンケミカル社製、商品名：エバフレックス４６０〕

【００６５】（３）物性評価

①引張破断強度及び引張破断伸び

J I S C 3 0 0 5 に従って、２３℃の温度条件下で３号ダンベルにて引張試験を行い測定した。引張強さ１５ＭＰ a 以上、引張伸び１５０％以上を合格とした。

②硬度（ショア D）

柔軟性の指標として J I S - K 6 2 5 3 に準拠して測定した。ショア D 硬度 ７０以下を合格とした。

③絶縁抵抗

プレスシートを ７０℃の温水に １０日間浸漬した後に、温水から取り出し、プレスシート表面の水を拭き取ったのち体積固有抵抗を測定し、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を合格とした。

④加熱巻付

４mm の円筒に長さ ２０cm、幅 ５mm のシートを ６回以上巻き付け、１２０℃、１２０hr 後、ひび、割れが生じなかったものを合格とした。

⑤低温巻付

４mm の円筒に長さ ２０cm、幅 ５mm のシートを ６回以上巻き付け、－１０℃、２４時間後、ひび、白化、割れが生じなかったものを合格とした。

⑥加熱変形

J I S C 3 0 0 5 に従って、プレス成形品にて測定した。厚さの減少率が ５０％以下を合格とした。

⑦難燃性

J I S C 3 0 0 5 に従って、傾斜試験にて測定した。６０秒以内に自然に消えたものを合格とした。

【００６６】実施例 １

（イ）成分として（イ－１）を ７０部、（ロ）成分として（ロ－１）を ３０部、及び（ハ）成分として（ハ－１）を １００部、とを ２００℃に設定したシリンダー径 ４５mm、 $L/D=32$ の二軸押出機（池貝社製）を用いて ２００rpm で熔融混練りした後、ペレット化物とし、このペレット化物を用いて ２mm 厚のプレス成形にて、２００℃で ２mm 厚の物性評価用の試験片を作製した。上記記載の方法により物性評価を行った。結果を表 ４に示す。

【００６７】実施例 ２～２５、比較例 １～４

表 ４～表 ６に示す配合処方を用い実施例 １と同様に試験片を作製し、物性評価を行った。結果を以下の表 ４～表 ６に示す。

【００６８】

【表 ４】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1
（イ－１）成分含量	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
（イ－２）成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
（ロ）成分種	ロ－１	ロ－２	ロ－３	ロ－４	ロ－５	ロ－６	ロ－１	ロ－１	ロ－１	ロ－１	ロ－１
（ロ）対応成分種	ロ－１	ロ－２	ロ－３	ロ－４	ロ－５	ロ－６	ロ－１	ロ－１	ロ－１	ロ－１	ロ－１
（ロ）成分含量	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
（ハ－１）成分含量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
（ハ－２）成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
（ハ－３）成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
（ハ－４）成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
（ハ－５）成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
（ニ－１）成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
引張破断強度(MPa)	17.5 合格	15.5 合格	17.8 合格	18.5 合格	16.5 合格	17.3 合格	19.5 合格	17.5 合格	15.5 合格	17 合格	13.5 不合格
引張破断伸び(%)	200 合格	180 合格	210 合格	190 合格	170 合格	180 合格	210 合格	320 合格	180 合格	190 合格	140 不合格
硬度(ショア D)	63 合格	64 合格	63 合格	62 合格	60 合格	58 合格	62 合格	64 合格	61 合格	63 合格	68 合格
絶縁抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	$1.50\text{E}+14$ 合格	$1.70\text{E}+14$ 合格	$1.30\text{E}+14$ 合格	$2.00\text{E}+14$ 合格	$3.40\text{E}+14$ 合格	$2.60\text{E}+14$ 合格	$1.70\text{E}+13$ 合格	$7.00\text{E}+13$ 合格	$5.70\text{E}+13$ 合格	$1.70\text{E}+14$ 合格	$5.00\text{E}+12$ 不合格
加熱巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格
低温巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格
加熱変形(%)	25 合格	20 合格	25 合格	30 合格	25 合格	20 合格	25 合格	20 合格	25 合格	25 合格	60 不合格
難燃性(秒)	35 合格	50 合格	45 合格	55 合格	35 合格	40 合格	40 合格	45 合格	30 合格	30 合格	65 不合格

【００６９】

【表 ５】

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例2	比較例3	比較例4
(イ-1)成分含量	70	70	70	70	70	-	40	40	70	-	70
(イ-2)成分含量	-	-	-	-	-	70	30	-	-	70	-
(ロ)成分種	ロ-7	ロ-8	ロ-9	ロ-10	ロ-11	ロ-10	ロ-7	ロ-7	ロ-2	ロ-3	MAIT-SEBS
(ロ)成分含量	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(ハ-1)成分含量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(ハ-2)成分含量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(ハ-3)成分含量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(ハ-4)成分含量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(ハ-5)成分含量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(ニ-1)成分含量	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
引張破断強度(MPa)	15.5 合格	18.5 合格	18.5 合格	18.3 合格	15.8 合格	17.5 合格	15.5 合格	15.8 合格	12.5 不合格	10.5 不合格	19.5 合格
引張破断伸び(%)	350 合格	320 合格	280 合格	250 合格	280 合格	350 合格	270 合格	250 合格	200 合格	145 不合格	50 不合格
硬度(ショア D)	62 合格	61 合格	59 合格	63 合格	66 合格	60 合格	61 合格	60 合格	65 合格	66 合格	75 不合格
絶縁抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	2.30E+14 合格	5.00E+14 合格	3.50E+14 合格	2.50E+14 合格	1.40E+14 合格	1.00E+14 合格	3.80E+14 合格	1.50E+14 合格	1.50E+12 不合格	2.00E+12 不合格	3.20E+14 合格
加熱巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格
低温巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格
加熱変形(%)	25 合格	15 合格	10 合格	20 合格	20 合格	45 合格	25 合格	25 合格	60 不合格	65 不合格	25 合格
難燃性(秒)	40 合格	45 合格	50 合格	35 合格	40 合格	45 合格	35 合格	40 合格	35 合格	40 合格	40 合格

【0070】

【表6】

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
(イ-1)成分含量	70	70	70	70	70	-	60
(イ-2)成分含量	-	-	-	-	-	70	-
(ロ)成分種	ロ-12	ロ-13	ロ-14	ロ-15	ロ-12	ロ-13	ロ-13
(ロ)成分含量	30	30	30	30	30	30	40
(ハ-1)成分含量	100	100	100	100	-	100	-
(ハ-2)成分含量	-	-	-	-	100	-	100
(ハ-3)成分含量	-	-	-	-	-	-	-
(ハ-4)成分含量	-	-	-	-	-	-	-
(ハ-5)成分含量	-	-	-	-	-	-	-
(ニ-1)成分含量	-	-	-	-	-	-	-
引張破断強度(MPa)	17.5 合格	15.5 合格	17.8 合格	18.5 合格	16.5 合格	17.3 合格	19.5 合格
引張破断伸び(%)	200 合格	160 合格	210 合格	190 合格	170 合格	180 合格	210 合格
硬度(ショア D)	63 合格	64 合格	63 合格	62 合格	60 合格	58 合格	62 合格
絶縁抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.50E+14 合格	1.70E+14 合格	1.30E+14 合格	2.00E+14 合格	3.40E+14 合格	2.60E+14 合格	1.70E+13 合格
加熱巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
低温巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
加熱変形(%)	25 合格	20 合格	25 合格	30 合格	25 合格	20 合格	25 合格
難燃性(秒)	35 合格	50 合格	45 合格	55 合格	35 合格	40 合格	40 合格

【0071】表4～表6より、本発明の組成物である実施例1～25では、引張破断強度が15MPa以上、引張破断伸びが150%以上、体積固有抵抗値が 1×10^{13} 以上、巻き付けテストで合格、加熱変形で合格、難燃性で合格であり、物性のバランスの取れた重合体組成

物であることが判る。これに対し、本発明の変性水添共役ジエン系重合体ではない未変性水添重合体を用いた比較例1～3では、引張破断強度、耐熱性、耐絶縁性に劣るなど、物性のバランスの取れていない重合体組成物であることが判る。また、無水マレイン酸変性水添共役ジ

エン系重合体を用いた比較例 4 では、引張破断伸び、柔軟性、低温巻付性に劣るなど、物性のバランスの取れていない重合体組成物であることが判る。

【 0072 】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、難燃性に優れるとともに、燃焼した場合であってもハロゲンガス等の有毒ガスの発生がなく、また、リンや鉛等

の環境汚染物質を含有することがなく、引張強さ、引張伸び、耐熱性、低温特性、耐絶縁性及び柔軟性等の諸物性のバランスに優れ、各種電気・電子機器、屋内配線、屋外配線用に使用される絶縁電線、絶縁チューブ、絶縁テープ、電線被覆、絶縁ケーブル、絶縁保護カバー、ケーブル保護カバー、電線保護カバー等の用途に有用な難燃性重合体組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 08 K	3/00	C 08 K	3/00
C 08 L	47/00	C 08 L	47/00
H 01 B	7/295	H 01 B	7/34 B
(72) 発明者	服部 岩和 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内	F ターム(参考)	4J002 BB03W BB05W BB12W BB14W BB15W BB17W BL00X BL01X DE066 DE076 DE086 DE096 DE146 DE286 DK006 FB086 FB166 FB236 FD136 GQ01 4J100 AB07Q AS01P AS02P AS03P AS04P AS07P BA27H BA27Q BA71H BA82Q CA01 CA31 HA61 HC42 HC59 HC78 JA44 5G315 CA03 CB02 CB06 CC10 CD03 CD13